



SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP53026777 (A)**Publication date:** 1978-03-13**Inventor(s):** MURAKAMI KISHIYOU; SHIRANE HIROMI**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:****- international:** *C08J9/28; B01D71/40; B01D71/52; C08J9/00; B01D71/00;*
(IPC1-7): B01D13/00; B01D31/00**- European:****Application number:** JP19760102102 19760825**Priority number(s):** JP19760102102 19760825**Also published as:** JP56034329 (B) JP1089353 (C)Abstract of **JP 53026777 (A)**

PURPOSE: To produce the semipermeable membrane, having continuous hole of uniform diameter in polymer and also, having superior graduation capacity of molecular weight, strength, heat-resisting property and chemical resistance, by polymerizing monomer under the existence of monomer solvent (serve both as precipitant of polymer).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

公開特許公報

昭53—26777

⑪Int. Cl.².
B 01 D 13/00
B 01 D 31/00

識別記号
1 0 2

⑫日本分類
13(7) D 4
13(7) D 42

庁内整理番号
7433—4A
7433—4A

⑬公開 昭和53年(1978)3月13日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭半透膜およびその製造法

⑯発明者 白根弘美

枚方市香里ヶ丘8—30

⑰特 願 昭51—102102

⑱出 願 人 住友化学工業株式会社

⑲出 願 昭51(1976)8月25日

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳発明者 村上喜昭

㉑代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

高槻市牧田町1319

明 細 書

1. 発明の名称

半透膜およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜。

(2) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で膜状で重合させて半透膜を製造する方法。

(3) 可視あるいは紫外線を光増感剤を添加した重合系に照射して重合させる特許請求の範囲

第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は分別に使用される半透膜の製造に関するものである。

半透膜はタンパク、ウィルス、バクテリアあるいはコロイド粒子を過分離するのに食品工業、医薬品工業、電子工業あるいは公害防止等広範囲な分野で利用されている。

これ迄用いられて来たのはアセチルセルロース系の膜が主であるが、セルロース膜は耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性が低く微生物によっても分解を受けやすいという欠点がある。かかる欠点を克服するため芳香族ポリアミド、アクリルニトリル—塩化ビニル共重合体、ポリエチレンテフタレートその他各種の合成膜の製造が試みられている。

合成膜の主なる製法はレーブ、スリラジションがアセチルセルロース膜の製法で行った様に高分子を溶剤に溶かしゾルのゲルへの転化プロセスを利用したものか、高分子と高分子の非溶剤

/5312

で抽出可能なものを両者の溶剤に溶かした後、溶剤を揮発させ製膜した後抽出を行うことによって多孔性となしている。かかる方法で作った膜は孔の物質性に劣り分子量分面能のすぐれた膜を得るのは困難であり、又高分子溶液を作る必要があるため強度向上、耐薬品性、耐熱性向上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難であった。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3580763 にモノエチレン系不飽和単量体と複数のエチレン系不飽和単量体の混合物を単量体及び重合体に対する溶剤中で重合することによって膜を作る方法が記載されているが、孔の形成が良溶媒の除去に基づくものであり、透過性、分子量分面効果にすぐれた膜を得るのは困難である。

本発明者らは単量体を単量体の溶剤であり重合体の沈澱剤の存在下で単量体を重合させることによって重合体中に均一な孔径の連続孔が得られることを見いだした。本発明はかかる知見を基にして分子量分面能、強度、耐熱性、耐薬

品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提供するのである。

本発明は、モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜、および該モノマーを膜状で重合させて半透膜を製造する方法である。

本発明における適当なモノエチレン不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸3級ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸1,4-ブタンジオール、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピ

ル及び上記アクリル酸エステルに対応するメタクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド-メチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミド-メチルエーテル及びN-メチロールメタクリルアミド-^{1*} N-メチルエーテルなどのアクリル酸アミド及びメタクリル酸アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル- α -ブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレートなどの脂肪族カルボン酸のビニルエステル；ビニル-イソブチルエーテル、ビニル- α -オクチルエーテルなどのアルコールのビニルエーテル；N-ビニルカプロラクタム、N-メチルカルバミン酸エステルなどのN-ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルナフ

タリンなどのアリールビニル及びアリールビニリデン化合物；アクリロニトリルなどのビニルニトリル、シアノビニリデン化合物；ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ビニルピロリドンなどの窒素複素環式化合物を有するビニル、ビニリデン化合物のごときものであり、これらは1種または2種以上を併^用して使用することができる。 ^{1* 併用}

非共役関係にある複数の不飽和基を有する適当な単量体とは、ジビニルベンゼン、ジビニルピリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、フタル酸ジアリル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロール^{1* 併用}パン、アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸エリスリトール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレン

ものである。

実施例 1

アクリロニトリル 2.4g、2-ハイドロキシエチルメタクリレート 0.8g、ジエチレングリコールジメタクリレート 0.8g の溶液に沈澱剤としてジメチルスルホキシド 0.4g、トルエン 2.6g を加え、反応開始剤としてベンゾフェノンを 0.04g 加えた。0.15mm のスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し、3.0 分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし水中乾燥によって沈澱剤を除去した。

得られた膜の厚み 0.1mm、 1.0 kg/cm^2 のもとでの水透過性 1500 g/d、バブリングポイント / 5 気圧であった。

得られた膜を通常実験室にて使用される連続水限外濾過装置（有効膜面積 / 3 cm^2 ）に装着して限外濾過性のテストをおこなった。実験条件とテスト結果は次の通りであった。

条件圧力 2 kg/cm^2 、液温 25°C 、溶質濃度

いずれも 0.1 重量%、送水速度 270 cc/min

実験結果

物質名	分子量	排除率 (%)
牛血清アルブミン	67,000	100
ペプシン	35,000	100
トリプシン	20,000	52
バクトラシン	1,500	9
ブロム・クレゾール・グリーン	690	0

実施例 2

2-ハイドロキシエチルメタクリレート 3.2g、ジエチレングリコール 0.8g の溶液に沈澱剤としてジオキササン 1.7g、ヘプタン 0.3g を加え反応開始剤としてベンゾフェノン 0.04g を加えた。0.15mm のスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し 3.0 分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし、水中乾燥によって沈澱剤を除去した。

得られた膜の厚みは 0.15mm、圧力 1.0 kg/cm^2 のもとでの水透過性 1000 g/d、バブリングポイント / 5 気圧であった。